

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-012683

(43)Date of publication of application : 14.01.1997

(51)Int.Cl.

C08G 59/40

(21)Application number : 07-168669

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 04.07.1995

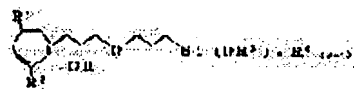
(72)Inventor : AKUTSU YOSHINORI  
TSUCHIDA KATSUYUKI  
KUMAGAI MASASHI

## (54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND CURING AGENT THEREFOR

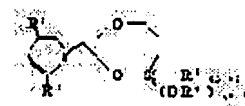
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin compsn. excellent in adhesion.

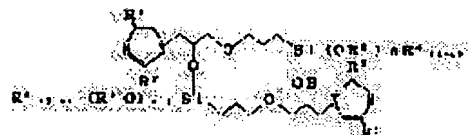
SOLUTION: This epoxy resin compsn. contains an imidazolylsilane of the general formula I, II or III, or a mixture thereof as a curing agent. In the formulae, R1 is hydrogen, a vinyl group, or a 1-5C alkyl group; R2 is hydrogen or a 1-20C alkyl group; R3 and R4 are each a 1-3C alkyl group; and (n) is 1 to 3.



I



II



III

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3396562

[Date of registration] 07.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-12683

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 59/40

識別記号

N J E

庁内整理番号

F I

C 0 8 G 59/40

技術表示箇所

N J E

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平7-168669

(22)出願日

平成7年(1995)7月4日

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 阿久津 義徳

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(72)発明者 土田 克之

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(72)発明者 熊谷 正志

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

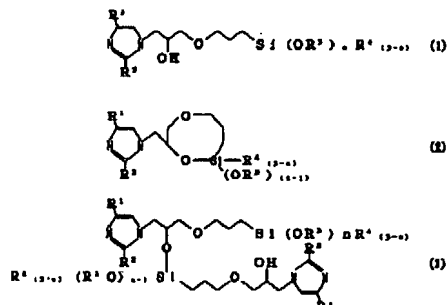
(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物およびそのための硬化剤

(57)【要約】

【目的】 接着性の優れたエポキシ樹脂組成物を提供する。

【構成】 硬化剤として下記一般式(1)、(2)あるいは(3)で示されるイミダゾールシランまたはその混合物を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【化1】



(但し、 $\text{R}^1$ は水素、ビニル基または炭素数が1~5のアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素または炭素数が1~20のアルキル基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は炭素数が1~3のアルキル基、 $n$ は1~3)

1

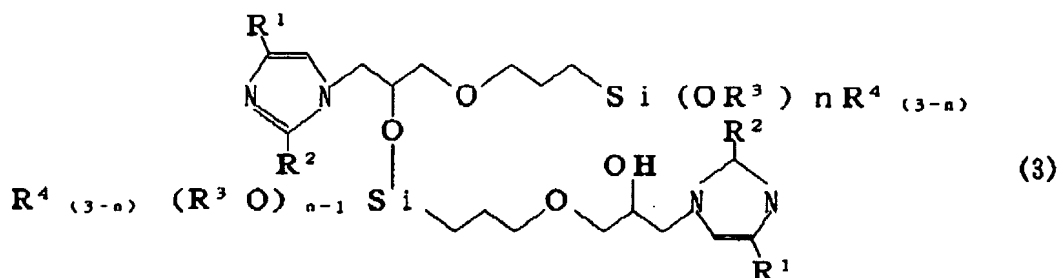
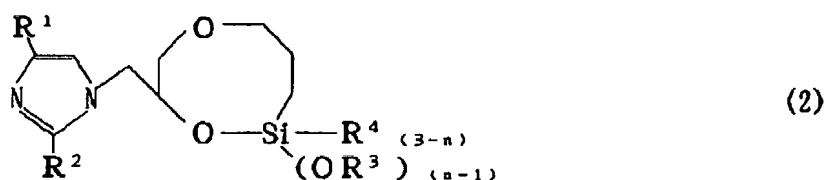
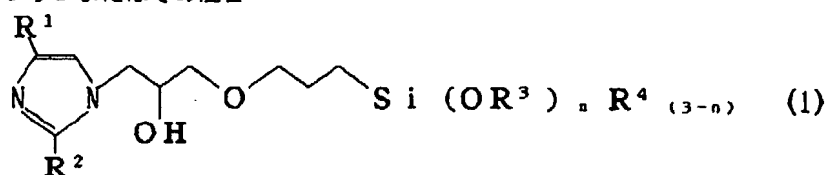
2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硬化剤として下記一般式(1)、(2)あるいは(3)で示されるイミダゾールシランまたはその混合

物を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【化 1】



(但し、 $\text{R}^1$ は水素、ビニル基または炭素数が1～5のアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素または炭素数が1～20のアルキル基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は炭素数が1～3のアルキル基、 $n$ は1～3)

【請求項 2】 さらに他の硬化剤を含む請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

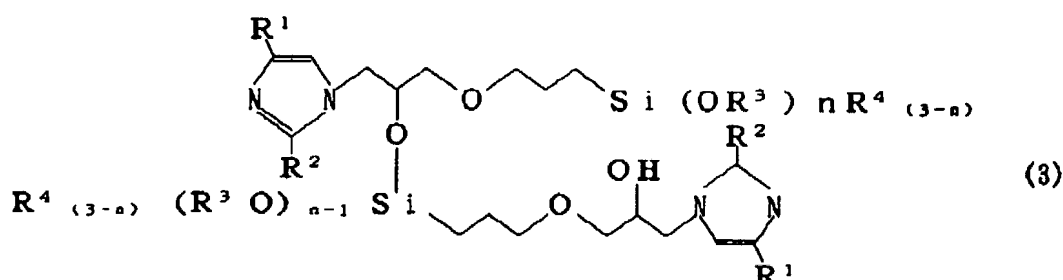
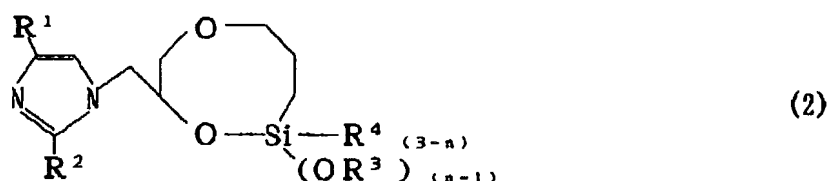
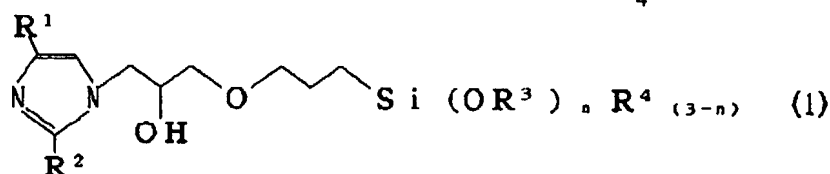
【請求項 3】 さらに硬化促進剤を含む請求項 1 または 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 下記一般式(1)、(2)あるいは(3)で示されるイミダゾールシランまたはその混合物からなるエポキシ樹脂用硬化剤。

【化 2】

3

4



(但し、 $\text{R}^1$ は水素、ビニル基または炭素数が1～5のアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素または炭素数が1～20のアルキル基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は炭素数が1～3のアルキル基、 $n$ は1～3)

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硬化性および接着性に優れた新規な硬化剤を含むエポキシ樹脂物、およびその硬化剤に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来から接着剤、封止材、塗料、積層材、成形材等には機械特性、耐熱性、耐薬品性および接着性などに優れたエポキシ樹脂が用いられている。近年各種分野において、エポキシ樹脂硬化物に対する特性の向上要求が高まり、特に、より接着強度の高いエポキシ樹脂硬化物が求められている。そこでエポキシ樹脂硬化物の接着強度を増加させることを目的に、以下に示す提案がなされた。すなわち特開昭57-185371号公報や特開昭60-18562号公報に示されるシラン系のカップリング剤を添加する方法などである。つまり無機物に対して反応性を有する部分と、有機物に対し反応

性を有する部分とを1分子中に合わせ持つカップリング剤を、界面の接着助剤として作用させるものである。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし従来知られているカップリング剤では接着性能が向上するものの、その効果が充分ではない。

【0004】本発明の目的は、接着性の優れた硬化性エポキシ樹脂組成物のための硬化剤を提供するとともに、これを含む硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

##### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討した結果、特定の化学構造を有するイミダゾールシラン化合物がエポキシ樹脂の硬化剤として好適であることを見出し、本発明に至った。

##### 【0006】すなわち、本発明は、

(1) 硬化剤として下記一般式(1)、(2)あるいは(3)で示されるイミダゾールシランまたはその混合物を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物、

##### 【0007】

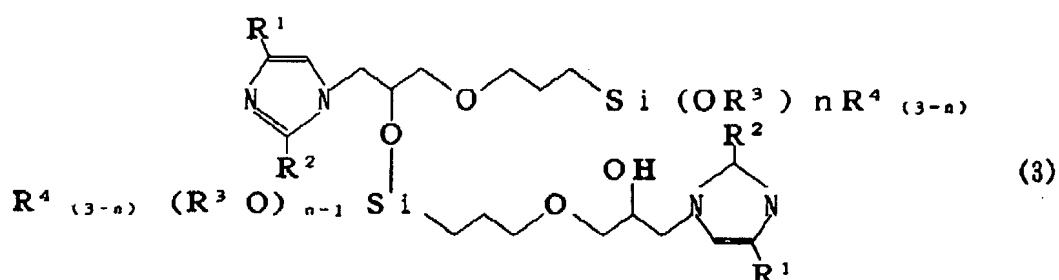
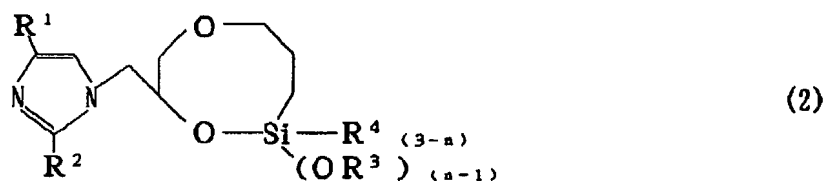
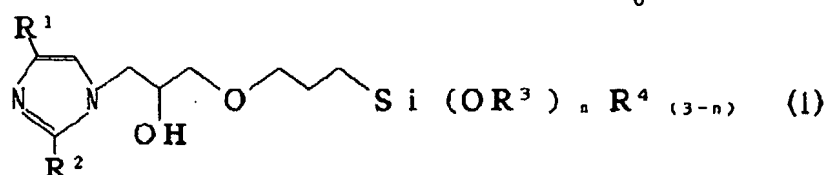
##### 【化3】

30

40

5

6



【0008】(但し、 $\text{R}^1$ は水素、ビニル基または炭素数が1～5のアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素または炭素数が1～20のアルキル基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は炭素数が1～3のアルキル基、 $n$ は1～3)

(2) 上記式(1)、(2)あるいは(3)で示されるイミダゾールシランまたはその混合物からなるエポキシ樹脂用硬化剤に関するものである。

【0009】上記式(1)～(3)中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は各規定されたとおりの意義を有するが、特に合成の容易性から $\text{R}^1$ は水素、メチル、エチル、ウンデシル、ヘプタデシルが好ましく、 $\text{R}^2$ は水素、メチル、ビニルが好ましく、また $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はメチル、エチルが好ましい。

【0010】これらの合成法に関しては特開平5-186479号公報に開示されている。この合成法によって上記式(1)～(3)で表わされるイミダゾールシランの混合物として得られる場合にも、特に分離する必要もなく混合物の形態で使用することが有利である。本発明に使用するエポキシ樹脂は、とくに制限はなく、1分子中に1個より多くのエポキシ基を有する硬化性のエポキシ化合物、エポキシ重縮合物を使用することができる。

【0011】このようなエポキシ樹脂としては、たとえばビスフェノールA、ビスフェノールFなどのビスフェノール類のジグリシジルエーテル化物(ビスフェノール型エポキシ樹脂)、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどのポリアルキレンオキシドのジグリシジルエーテル(脂肪族エポキシ樹脂)や側鎖、または主鎖にゴム、ウレタン、ポリエーテル、ポリエステル等の可撓性樹脂で変性されたもの、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのグリシジルエーテル化物

(ノボラック型エポキシ樹脂)、あるいはポリブタジエンなどの共役ジエンポリマーのエポキシ化物などが挙げられる。

【0012】本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記の特定のイミダゾールシランを硬化剤として使用することが重要であるが、その他エポキシ樹脂用硬化剤として知られている他の硬化剤、硬化促進剤を併用することができる。

【0013】このような硬化剤あるいは硬化促進剤としては、たとえば、エポキシ樹脂の硬化剤としてはジシアミドなどのグアニジン系硬化剤、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジドなどのジヒドラジド系硬化剤、フェノールノボラック等のフェノール系硬化剤、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物系硬化剤、ジアミノジフェニルメタン等のアミン系硬化剤、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール系硬化剤を用いることができる。また、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、ベンジルジメチルアミン等の3級アミン類、トリフェニルフォスフィン等の芳香族フォスフィン類、三フッ化ホウ素モノエチルアミン等のルイス酸が挙げられる。

【0014】上記の本発明の硬化剤およびその他の硬化剤の使用量は、特に制限はないが、エポキシ樹脂100重量部に対して通常1～25重量部、好ましくは4～10重量部であり、また硬化促進剤については同様に0.1～5重量部、好ましくは0.1～2.0重量部で使用される。

【0015】硬化剤が1重量部未満では硬化性が低下

30

40

50

7

し、25重量部を超えると硬化物自体の脆性が増し、何れも十分な接着強度が得られないので好ましくない。一方、硬化促進剤が0.1重量部未満では十分な接着強度が得られず、5重量部を超えると剪断強度が低下する。

【0016】また、本発明のエポキシ樹脂組成物には必要に応じて接着向上剤として、シランカップリング剤を添加することができる。シランカップリング剤を添加することにより、特に金属に対する接着強度を向上させることができる。このようなシランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩などを挙げるることができる。

【0017】本発明のエポキシ樹脂組成物は前述のエポキシ樹脂、硬化剤を必須成分として、必要に応じて他の硬化剤、硬化促進剤、シランカップリング剤を含むが、さらに必要に応じて、他のエポキシ樹脂、モノエポキシ化合物からなる反応性希釈剤、難燃剤、着色剤、低応力

8

化剤、充填剤等を配合することができる。

【0018】なお、本発明の硬化剤は、他の硬化剤、硬化促進剤、接着向上剤等と共に用いた場合には、硬化剤として作用する他に、硬化促進剤、接着向上剤としての作用も同時に果たしている。

【0019】本発明のエポキシ樹脂組成物は、一般の硬化性エポキシ樹脂が利用できる分野において同様に利用することができるが、接着剤、とくに金属用接着剤に好適である。

10 【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。なお、例中の「部」および「%」とは「重量部」および「重量%」を意味する。

【0021】実施例1、2および比較例1~8

表1に示した各成分を充分混練した後、得られた組成物を用いて、ステンレス板(SUS304)を張り合わせ100℃×1時間、150℃×1時間の条件で硬化し、引っ張り剪断強度を評価した。なお、測定条件はJIS K 6850に準拠した。得られた結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

配合 (重量部)	実 施 例		比 較 例		
	1	2	1	2	3
エポキシ樹脂*1	100	100	100	100	100
本発明の硬化剤	IS*2 1	EMIS*3 1	—	—	—
接着向上剤	—	—	—	$\gamma$ - シラン 1	エポキシ*5 シラン 1
他の硬化剤*6	5	5	5	5	5
硬化促進剤*7	1	1	1	1	1
剪断強度(KN/cm <sup>2</sup> )	1.31	1.20	1.02	0.89	1.11
ガラス転移点(℃)	183	183	185	178	180

【0023】\*1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (品名：エピコート828；油化シェル(株)製、エポキシ等量：190)

\*2 一般式(1)~(3)のR<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H；R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>；n=3であるイミダゾールシラン (各式の混合組成比 (1)：(2)：(3)=45：22：33の混合物)

\*3 一般式(1)~(3)のR<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>；R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>；R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>；n=3であるイミダゾールシラン (各式の混合組成比(1)：(2)：(3)=5：2：3の混合物)

\*4 N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン (KBM608；信越化学工業(株)製)

\*5  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (KBM403；信越化学工業(株)製)

\*6 ジシアンジアミド (品名：AH-154；味の素 50

(株)製)

\*7 2-エチル-4-メチルイミダゾール (品名：2E4MZ；四国化成工業(株)製)

表1は、本発明の硬化剤を配合したエポキシ樹脂組成物が硬化物のガラス転移点を低下させることなく接着強度を向上することを示している。

【0024】実施例3、4および比較例4~6

表2に示した各成分を充分混練した後、得られた組成物を用いて、銅合金(Zn約30%、Cu残部)板を張り合わせ100℃×1時間、150℃×1時間の条件で硬化し、引っ張り剪断強度を評価した。なお、測定条件はJIS K 6850に準拠した。得られた結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

9

10

配合 (重量部)	実 施 例		比 較 例		
	3	4	4	5	6
エポキシ樹脂 <sup>*1</sup>	100	100	100	100	100
本発明の硬化剤	IS <sup>*2</sup> 1	EMIS <sup>*3</sup> 1	—	—	—
接着向上剤	—	—	—	アノ <sup>*4</sup> シラン 1	エポキシ <sup>*5</sup> シラン 1
他の硬化剤 <sup>*6</sup>	5	5	5	5	5
硬化促進剤 <sup>*7</sup>	1	1	1	1	1
剪断強度 (KN/cm <sup>2</sup> )	1.04	0.94	0.78	0.69	0.69

【0026】\*1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂  
(品名: エピコート828; 油化シェル(株)製、エポキシ等量: 190)

\*2 一般式(1)~(3)の $R^1=R^2=H$ ;  $R^3=CH_3$ ;  
 $n=3$ であるイミダゾールシラン(各式の混合組成比  
(1):(2):(3)=45:22:33の混合物)

\*3 一般式(1)~(3)の $R^1=C_2H_5$ ;  $R^2=CH_3$ ;  
 $R^3=CH_3$ ;  $n=3$ であるイミダゾールシラン(各式の  
混合組成比(1):(2):(3)=5:2:3の混合物)

\*4 N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリ  
メトキシシラン(KBM603; 信越化学工業(株)  
製)

\*5 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン  
(KBM403; 信越化学工業(株)製)

\*6 ジシアンジアミド(品名: AH-154; 味の素  
(株)製)

\*7 2-エチル-4-メチルイミダゾール(品名: 2  
E4MZ; 四国化成工業(株)製)

実施例5、6および比較例7~9

表3に示した各成分を充分混練した後、得られた組成物  
を用いて、アルミニウム合金(Cu3.8~4.9%、  
Mn0.8~0.9%、Mg1.2~1.8%、Al残  
部)板を張り合わせ100℃×1時間、150℃×1時  
間の条件で硬化し、引っ張り剪断強度を評価した。な  
お、測定条件はJIS K 6850に準拠した。得ら  
れた結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

配合 (重量部)	実 施 例		比 較 例		
	5	6	7	8	9
エポキシ樹脂 <sup>*1</sup>	100	100	100	100	100
本発明の硬化剤	IS <sup>*2</sup> 1	EMIS <sup>*3</sup> 1	—	—	—
接着向上剤	—	—	—	アノ <sup>*4</sup> シラン 1	エポキシ <sup>*5</sup> シラン 1
他の硬化剤 <sup>*6</sup>	5	5	5	5	5
硬化促進剤 <sup>*7</sup>	1	1	1	1	1
剪断強度 (KN/cm <sup>2</sup> )	1.15	1.05	0.69	0.75	0.81

【0028】\*1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂  
(品名: エピコート828; 油化シェル(株)製、エポキシ等量: 190)

\*2 一般式(1)~(3)の $R^1=R^2=H$ ;  $R^3=CH_3$ ;  
 $n=3$ であるイミダゾールシラン(各式の混合組成比  
(1):(2):(3)=45:22:33の混合物)

\*3 一般式(1)~(3)の $R^1=C_2H_5$ ;  $R^2=CH_3$ ;  
 $R^3=CH_3$ ;  $n=3$ であるイミダゾールシラン(各式の  
混合組成比(1):(2):(3)=5:2:3の混合物)

\*4 N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリ  
メトキシシラン(KBM608; 信越化学工業(株)  
製)

\*5 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン  
(KBM403; 信越化学工業(株)製)

\*6 ジシアンジアミド(品名: AH-154; 味の素  
(株)製)

\*7 2-エチル-4-メチルイミダゾール(品名: 2  
E4MZ; 四国化成工業(株)製)

実施例7~9、比較例10~12

表4に示した各成分を充分混練した後、得られた組成物  
を用いて、ステンレス板(SUS304)を張り合わ  
せ、実施例1と同様に評価した。その結果を表4に示す

【0029】

【表4】

配合 (重量部)	実 施 例			比 較 例		
	7	8	9	10	11	12
エポキシ樹脂 <sup>*1</sup>	100	100	100	100	100	100
本発明の硬化剤	IS <sup>*2</sup> 8	IS <sup>*2</sup> 1	IS <sup>*2</sup> 1	—	—	—
他の硬化剤		DICY <sup>*3</sup> 5	醣糖 <sup>*4</sup> 80	IM <sup>*5</sup> 4	DICY <sup>*3</sup> 5	醣糖 <sup>*4</sup> 80
硬化促進剤					1	1
剪断強度 (KN/cm <sup>2</sup> )	1.04	1.60	1.30	0.90	1.29	1.07

【0030】\*1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (品名：エピコート828；油化シェル（株）製、エポキシ等量：190)

\*2 一般式(1)～(3)のR<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H；R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>；n=3であるイミダゾールシラン（各式の混合組成比(1)：(2)：(3)=45：22：33の混合物）

\*3 ジシアンジアミド（品名：AH-154；味の素（株）製）

\*4 メチルテトラヒドロ無水フタル酸（品名：AH-2；住友化学（株）製）

\*5 2-エチル-4-メチルイミダゾール（品名：2E4MZ；四国化成工業（株）製）

【0031】

【発明の効果】以上のように本発明のエポキシ樹脂組成物は、その硬化物のガラス転移点を低下させることなくイミダゾールシランが効果的に機能し、各種基材において、高い接着強度を示す。従って、密着性が必要な接着剤、封止材、塗料、積層材、成形材等の用途として有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成8年1月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

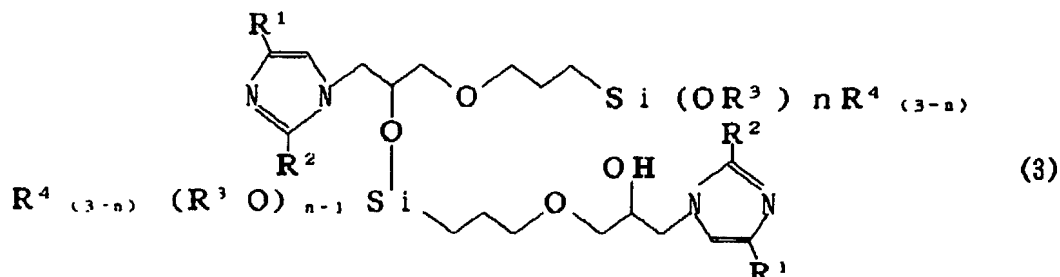
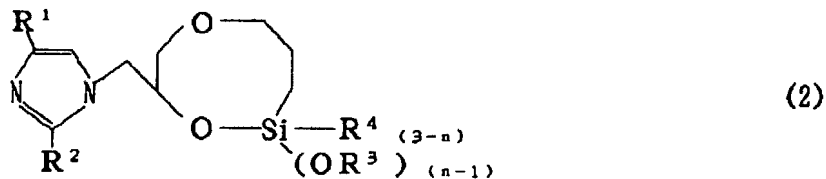
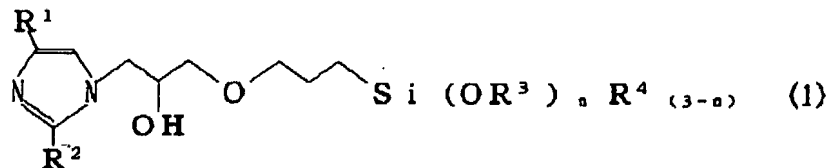
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬化剤として下記一般式(1)、(2)あるいは(3)で示されるイミダゾールシランまたはその混合物を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【化1】



(但し、R<sup>1</sup>は水素、ビニル基または炭素数が1～5のアルキル基、R<sup>2</sup>は水素または炭素数が1～20のアル



【化2】

【化3】

